

AS

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-032994

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.Cl.

C09C 1/62

(21)Application number : 05-123991

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 26.05.1993

(72)Inventor : SCHMID RAIMUND  
MRONGA NORBERT DR

(30)Priority

Priority number : 92 4217511 Priority date : 27.05.1992 Priority country : DE

(54) LUSTER PIGMENT BASED ON MULTIPLY COATED PLATELET-LIKE METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a strong metallic functional pigment which can be produced by a secure and reproducible method.

CONSTITUTION: This luster pigment is produced by coating a metallic material with (a) a colorless or selectively light absorbing layer of a metal oxide obtained by the vapor phase decomposition of a volatile metal compound, (b1) a carbon layer obtained by thermal decomposition of a hydrocarbon containing oxygen, (b2) a metal layer obtained by vapor phase decomposition of a volatile metal compound in an inert gas, and (b3) a nonselectively light absorbing layer of a metal oxide obtained by vapor phase decomposition of a volatile metal compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL  
EV 511 024 032 US  
SEPTEMBER 30 2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32994

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 9 C 1/62

識別記号 庁内整理番号  
P B L 6904-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-123991

(22)出願日 平成5年(1993)5月26日

(31)優先権主張番号 P 4 2 1 7 5 1 1 . 9

(32)優先日 1992年5月27日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ  
フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー  
フェン カール-ボッシュ-ストラッセ  
38

(72)発明者 ライムント シュミット

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット イム  
ファルケンホルスト 1

(72)発明者 ノルベルト ムロンガ

ドイツ連邦共和国 ドッセンハイム リン  
クシュトラッセ 2

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 多重被覆された小板状の金属性物質を基礎とする光沢顔料

(57)【要約】

【目的】 確実かつ再現可能な方法で製造可能な強力な  
金属性機能顔料。

【構成】 光沢顔料は、金属性物質を、a)揮発性の金  
属化合物を気相分解することによる金属酸化物の無色ま  
たは選択的に吸光性の層と、b 1)酸素含有炭化水素を  
熱分解することによる炭素層と、b 2)不活性ガス中で  
揮発性の金属化合物を気相分解することによる金属層  
と、b 3)揮発性の金属化合物を気相分解することによ  
る金属酸化物の非選択的に吸光性の層を用いて被覆する  
ことによって製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多重被覆された小板状の金属性物質を基礎とする光沢顔料において、

A) 金属酸化物の第1の無色または選択的に吸光性の層

B) 炭素、金属および／または金属酸化物の第2の非選択的に吸光性の層および

C) 望ましい場合には、金属酸化物の第3の無色または選択的に吸光性の層からなることを特徴とする、多重被覆された小板状の金属性物質を基礎とする光沢顔料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、

A) 金属酸化物の第1の無色または選択的に吸光性の層

B) 炭素、金属および／または金属酸化物の第2の非選択的に吸光性の層および

C) 望ましい場合には、金属酸化物の第3の無色または選択的に吸光性の層からなる多重被覆された小板状の金属性物質を基礎とする新規光沢顔料に関する。

【0002】 更に、本発明は、前記光沢顔料の製造および塗料、印刷インキ、プラスチック、ガラス、セラミック製品および裝飾化粧調製物の着色のためのその使用に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 光沢または色彩顔料は、工業の多くの分野、例えば自動車の塗装、裝飾塗装、プラスチック着色、印刷インキ、焼き付けインキ (encaustic inks)、塗料および化粧品においてますます使用されている。

【0004】 該顔料の視覚的効果は、主としてシート状で配向された金属性または強力な屈折性の顔料粒子での方向性を持った反射に基づいている。顔料粒子の性質によれば、顔料も、金属性機能顔料 (例えば、アルミニウム、亜鉛、銅またはその合金) または真珠光沢顔料 (例えば、被覆された雲母、例えば白雲母、金雲母および黒雲母、タルクまたはガラスを基礎とする) と見做される。

【0005】 光沢顔料は、出発物質を、酸化クロム (I)、特に酸化鉄および酸化チタンのような高屈折性酸化物の薄膜で被覆することによって形成された多重層構造を有していてもよい。干渉されるかまたは干渉されない吸光性は、前記の場合、酸化物の層の厚さに応じて色彩の多様性を生じ、従って、前記顔料は、干渉性顔料とも呼称される。

【0006】 入射光が小板状の顔料粒子で方向性を持って反射する結果として、例えばラッカー中で配向された被覆された光沢顔料は、ゴニオクロマティシティ (goniochromaticity) を示し、即ち、該光沢顔料の認識された色彩 (明るさおよび／または色相および／またはクロマ) が照明または観察の角度に応じて変化する。前記の効果は、入射光の反射と透過

との複雑な相互作用に帰因するものであってもよく、前記入射光の色彩は、顔料粒子によって惹起された現象、例えば薄膜フィルムでの干渉および色中心での吸収によって影響を及ぼされてもよい。

【0007】 また、酸化物被覆された金属性機能顔料は、塗布された状態で、前記顔料の認識された色彩が干渉現象と反射現象との組合せによって惹起されるので、干渉反射顔料と呼称されてもよい。

【0008】 欧州特許出願公開第33457号明細書には、 $Fe_2O_3$ 被覆されたアルミニウム小板からなる金属性干渉反射顔料が記載されている。特に、光輝性の顔料は、前記特許明細書の場合、黄色ないし赤色の領域 (金色からオレンジ色および赤色を経てすみれ色に至る) で、適当な厚さを有する  $Fe_2O_3$  層のために、その干渉色彩がその吸収色彩と一致している場合に、入手可能である。

【0009】 ドイツ連邦共和国特許出願公開第3813335号明細書は、 $TiO_2$ 被覆されたアルミニウム顔料を基礎とする干渉反射顔料を記載しており、この顔料は、スペクトルの全域、即ち、金色、赤色、青色および緑色に亘る干渉色彩を示す。金属性機能顔料の場合の色彩は、屈折した光の白色光の高い量に基づいて特に弱い認識された色彩を増強するために、 $TiO_2$ 層は、アンモニアを用いて高い温度で外面的に還元されて、暗色にされた低級酸化チタンおよび窒化チタンを形成する。こうして塗布された暗色層は、白色光の量を減少し、かつこの顔料は、それぞれの干渉色彩に相応する表面色彩を有する。また、この顔料は、付加的な金属酸化物の層を用いて被覆されていてもよい。しかしながら、この場合、二酸化チタンとアンモニアとの還元は、前記の目的のために必要とされた温度に基づいて、アルミニウム小板の変形あるいはまたチタンと酸化アルミニウムとを形成する  $TiO_2$  とアルミニウムとの発熱反応を妨げるものではない。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、確実かつ再現可能な方法で製造可能でなければならない新規の強力な金属性機能顔料を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、冒頭で定義された光沢顔料によって達成されることが見出された。

【0012】 また、金属性物質を、まず、

a) 酸素および／または水蒸気の下に揮発性の金属化合物を気相分解することによる無色または選択的に吸光性の金属酸化物の層、次に

b1) 2つの炭素原子原子毎に、少なくとも1つの酸素原子を有する酸素含有炭化水素を熱分解することによる炭素層、

b2) 不活性ガス中で揮発性の金属化合物を気相分解す

ることによる金属層、または

b 3) 酸素および/または水蒸気の下に揮発性の金属化合物を気相分解することによる非選択的に吸光性の金属酸化物の層、および望ましい場合には、その後c) 工程a)と同様のもう1つの無色または選択的に吸光性の金属酸化物の層で被覆することからなる光沢顔料を製造する方法が見出された。

【0013】付加的に、前記光沢顔料は、塗料、印刷インキ、プラスチック、ガラス、セラミック製品および裝飾化粧調製物の着色に有用であることが見出された。

【0014】本発明の顔料に適当な物質は、金属性機能顔料に関して知られた小板形での全ての金属である。例えば、銅および真鍮または青銅のようなその合金は、特にアルミニウムおよびアルミニウム青銅のようなその合金である。

【0015】特に有利に、簡単な方法で、アルミホイルの打ち抜きまたは常用の噴霧または粉碎工程によって製造できるアルミニウム小板である。

【0016】アルミニウム粒子の大きさは、それ自体重要ではなく、特定の使用に適合させることができる。一般に、粒子は、約5~120 $\mu$ m、特に5~40 $\mu$ mの平均最大直径を有する。該粒子の比自由表面積(BET)は、一般に0.5~5m<sup>2</sup>/gである。

【0017】アルミニウム粒子の表面は、実質的に、脂肪または他の被覆媒体不含でなければならない。市販の製品を使用してもよい。

【0018】本発明の光沢顔料は、金属性物質の多重被覆に傑出している。

【0019】第1層(A)は、干渉顔料を被覆するのに適当な常用の無色または選択的に吸光性(即ち、黒色でない)の金属酸化物から形成されている。有利な例は、酸化ジルコニウム、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化鉄およびその混合物である。特に有利には、二酸化チタンが記載される。

【0020】層(A)の厚さは、それ自体重要ではなく、一般に、1~500nm、有利に10~300nmの範囲内であるが、層が透明であることが保証されていないなければならない。

【0021】非選択的に吸光性の第2層(B)は、本質的に炭素、金属、特に就中、鉄あるいはコバルト、ニッケル、クロム、モリブデンおよびタングステンのような揮発性化合物の気相分解によって塗布することができるような金属または黒色金属酸化物、特に磁鉄鉱あるいは酸化ニッケル、酸化コバルト(CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)および酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)並びにその混合物、特に鉄と磁鉄鉱との混合物からなる。

【0022】黒色層(B)は、勿論、光沢のないものであってはならないが、光に対して半透過性でなければならない。こうして、該黒色層は、入射光および反射光の白色の量を減少させ、かつこうして金属酸化物を用いて

被覆された物質の色彩の干渉を増強させ、また、相応する厚さの場合に、物質の干渉列を継続する。一般にこの層は、厚さ5~200nm、有利に10~50nmである。

【0023】更に、本発明の光沢顔料は、付加的に、層(A)と同様に、高屈折で無色または選択的に吸光性の金属酸化物からなる第3層(C)を有していてもよい。この場合でも、例えば酸化ジルコニウム、酸化珪素、酸化錫および酸化クロムは有利であり、酸化鉄および二酸化チタンは、特に有利である。前記の被覆層は、特に金属性の層(B)の場合に、環境の影響に対する抵抗性を明らかに改善する効果を有する。

【0024】層(C)の厚さは、それ自体重要ではなく、一般に、約1~400nm、特に5~200nmになる。

【0025】勿論、層(C)も同様に、顔料の干渉に寄与し、(A)および(B)で被覆された物質によって定められた位置で干渉列を継続する。層(C)が酸化物を着色した層である場合には、例えば塗料、印刷またはプラスチック中で使用された顔料は、増大する層厚とともに、より高い観察角度で、いっそう、金属酸化物の本来の色彩を見せることになる。

【0026】同様に、本発明の二重に被覆された光沢顔料は、干渉色から黒色または灰色への色のにじみ現象(color flop)を示す。

【0027】本発明の光沢顔料の全ての層は、全体として、均一で同質の膜状構造であり、これは、本発明による製造方法から生じ、例えば金属、特にモリブデンあるいはまた磁鉄鉱層(B)の導電率で明らかになる。

【0028】多重被覆された小板状の金属性物質を得るための新規方法の場合、個々の被覆工程は、それぞれ、適当な出発化合物の熱分解によって、被覆すべき物質粒子の存在下に行われる。

【0029】金属酸化物および金属層を用いる前記被覆[工程a)、b2)、b3)および場合によってはc)]は、有利に加熱可能な流動床反応器中で、例えば欧州特許出願公開第33457号明細書またはドイツ連邦共和国特許出願公開第3813335号明細書に記載されているように、未被覆または既に1回または2回に被覆された物質粒子を、まず流動ガス中で流動化し、一般に、特に金属化合物を分解するのに必要とされる70~350℃の温度に加熱することによって実施される。次に、蒸発した金属化合物および分解を達成するために必要とされる任意のガスは、分離したノズルを介して導入される。

【0030】無色または選択的に吸光性の金属酸化物の第1層および第3層並びに、第2黒色層、例えば酸化ニッケルまたは酸化コバルト層は、揮発性金属化合物、有利にカルボニル、ハロゲン化物、特に塩化物およびアルコキシド、フェノキシドおよびベンジルアルコキシドの

ような芳香族アルコキシドばかりでなく脂肪族アルコキシド、特にC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシド、例えばn-ブトキシド、イソブトキシドおよび第三ブトキシド、有利にメトキシドおよびエトキシドおよび特に有利にn-プロポキシドおよびイソプロポキシドを分解することによって沈殿される〔工程a)、b3)およびc)〕。この場合、カルボニルは、好ましくは窒素との混合物（例えば、空気）中で酸素によって酸化され、他方、ハロゲン化物およびアルコキシドは、水蒸気によって加水分解され、但し、ハロゲン化物の場合には、酸素（または空気）が存在していてもよい。酸素または水蒸気は、望ましい酸化物またはカルボニルの場合には二酸化炭素を形成するのに必要とされる少なくとも化学量論的な量で供給されなければならないが、しかしまた、少ない過剰量を使用することも可能である。前記被覆処理において使用される流動ガスは、窒素ばかりでなく空気でもよい。

【0031】有利な金属化合物は、鉄ペンタカルボニル、クロムヘキサカルボニル、塩化アルミニウム、四塩化硅素、四塩化錫、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、塩酸バナジウム、チタンn-プロポキシド、チタンイソプロポキシド、ジルコニウムn-プロポキシドおよびイソプロポキシジルコニウムである。如何なる金属化合物が、最良であるかということは、工程c)の場合、既に塗布された第2層の性質に左右される。前記の層が、例えば金属層である場合には、好ましくはカルボニルまたはアルコキシドが使用される。

【0032】金属性の第2層の沈殿〔工程b2)〕は、有利に、相応する金属カルボニル、特に鉄ペンタカルボニルを使用するが、しかしまた、クロムヘキサカルボニル、モリブデンヘキサカルボニルまたはタングステンヘキサカルボニルあるいはまたニッケルテトラカルボニルおよび二量体のコバルトテトラカルボニルを使用して行われ、この場合、これらのテトラカルボニルは、保護ガス中、例えば窒素またはアルゴン中で相応する金属に熱分解されるが、しかしまた、物質を流動化するためにも使用される。

【0033】第2黒色層が低級金属酸化物、例えば磁鉄鉱、VO<sub>2</sub>またはV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる場合には〔工程b3)〕、金属カルボニル、例えば鉄ペンタカルボニルまたはオキシ塩化物、例えばオキシ塩化バナジウムを水蒸気を用いて加水分解することは有利である。制御された速度で水蒸気を添加するために、不活性担体ガス、特に、物質を流動化するのにも使用される窒素は、水蒸気で負荷される。前記の気相分解により、まず、より高級の金属酸化物、例えばV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が沈殿する場合には、これらの金属酸化物は、引続き、例えば水素またはアンモニアを用いて望ましい酸化物に還元されなければならない。

【0034】全ての被覆工程は、有利に、金属化合物を、反応器のペーパライザの上流中で蒸発させかつ生じ

た蒸気を、必要とされる反応条件に応じて、担体ガス、一般に空気または窒素を用いて反応器中に搬送することによって実施される。

【0035】物質を均一かつ完全に被覆する均質な層を得るために、金属化合物のガス量は、反応器中のガスの全体量に対して、一般に、5容量%以下、有利に2容量%以下である。

【0036】第1金属酸化物層に続いて、金属または金属酸化物からなる第2黒色層が、塗布される場合には、生成物は、2つの被覆工程の間に単離される必要はなく；これとは異なり、第2の被覆工程は、有利に第1の被覆工程の直後に同じ反応器中で実施され、望ましい場合には、僅かな温度の低下後に、必要な場合には別の流動ガスの交換後に実施される。勿論、金属酸化物の第3層が塗布される場合には、同じ方法が採用されてもよい。

【0037】塗布された層が、顔料の外側層を形成する金属または低級金属酸化物である場合には、層表面が酸化によって不動態化されてもよいような程度に冷却しながら空気を流動化ガス中に混合するのが有利である。次に、冷却された生成物は、常法により放出される。

【0038】金属酸化物被覆された物質を炭素の第2層で被覆するために、ポリビニルアルコールのように2つの炭素原子毎に少なくとも1つの酸素原子を有するが、しかし特にソルビトールおよび殊に分子式：(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>（式中、nは、一般に単量体単位1~6個、殊に5または6個を表す）で示される化合物を有する酸素含有炭化水素を使用するのが有利である。前記化合物は、有利に低分子量の糖、例えばグルコースおよびデキストロースであるが、しかし澱粉のような高分子量の糖およびポリオキシメチレンのような重合化合物を使用することも可能である。

【0039】まず、前記化合物、特に糖を、物質表面に微粉砕された状態で塗布することは、有利である。前記のために、物質、糖および適当な溶剤、例えばエタノールからなる濃厚なペーストを製造することは、特に有利である。しかしながら、物質を糖溶液中に攪拌混入し、次に、こうして溶剤含有の糖膜で被覆された物質粒子を濾別することも可能である。更に、物質および特に微粉砕された糖を乾燥させて混合することもできる。一般に、使用された糖の量は、物質の量に対して、0.1~20重量%、有利に1~10重量%である。

【0040】次に、炭素を形成させるための、例えば乾燥糊または噴霧乾燥器中での糖層の熱分解、有利に前乾燥は、回転球炉（rotary sphere furnace）中で実施され、この場合、出発化合物に応じて、一般に100~500℃、特に200~400℃の温度が必要とされる。熱分解は、有利に、窒素のような保護ガス下に実施される。生じた水は蒸発し、炭素は、物質の後方上に均質で光学的に半透過性の膜として残留

する。特に有利に、本発明による炭素を用いて被覆する場合には、低い反応温度は、500℃を下廻り、この低い反応温度により、物質材料に対する損傷は回避される。

【0041】この後、常法により、望ましい場合には、無色または選択的に吸光性の金属酸化物を用いる第3の被覆を続けてもよい。

【0042】勿論また、本発明の方法で使用された出発材料は、別の方法で、例えば有機溶剤からの沈殿によって、金属酸化物を用いて被覆された物質粒子からなってもよい。例えば、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3534477号明細書は、鉄塩のアルコール系溶液からの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いるアルミニウム顔料の被覆を開示し、かつ欧州特許出願公開第328906号明細書は、有機チタンエステルのアルコール系溶液からの $\text{TiO}_2$ を用いる被覆を開示している。前記の場合、工程a)は、不用にされた。しかしながら、ガス相から被覆された物質は、そのより良好な品質に基づいて、常に有利となる。

【0043】本発明の方法は、簡単な方法で多重被覆された光沢顔料の製造を可能にすることである。得られた層の厚さは、特に、被覆時間に亘って、使用された金属化合物の濃度および開始時に装入された顔料粒子と添加された金属化合物との割合の望ましい値について再現可能にされることことができる。こうして得られた光沢顔料は、外側の金属（例えば、モリブデン）あるいはまた磁鉄鉱層を用いて2回に被覆された顔料の導電性並びに2回被覆された顔料ばかりでなく3回被覆された顔料の色相の純粋さおよび色強度は明らかであるので、被覆の高い品質、即ち、フィルム状に物質粒子を被覆する均質で均一な層に関して傑出している。

【0044】本発明の光沢顔料は、有利に多くの目的、例えば塗料、印刷インキ、プラスチック、ガラス、セラミック製品および裝飾化粧調製物の着色に適している。該光沢顔料の特殊な性質は、該光沢顔料を、任意の他の目的に適当なものにする。例えば、金属被覆された顔料は、導電性であるか電磁的に遮蔽効果を有するプラスチック、塗料または被覆あるいは導電性重合体において使用することができた。塗布された状態での黒色被覆された顔料の顕著な明暗のにじみ現象（light/dark flop）および着色酸化物を用いて3回被覆された顔料の有色のにじみ現象により、特に有価証券類の印刷物および偽造防止用の書類の製造のために、焼き付けに有効なインキを製造することができる。特にしばしば、3回被覆された顔料の優れた塗布力は、例えば自動車の被覆において特に重要な他の点で必要な塩基被覆を不用にすることができる。

【0045】

【実施例】

例

本発明による光沢顔料の製造

例示されたアルミニウム顔料の被覆を、ガラスフリット基底部および頭頂部から懸吊されかつ窒素噴射を用いて清浄化されるソックス状のフィルターおよびフリット基底部の上の側面上にある2つのガス噴射ノズルを備えた、外部から加熱可能な8cmの直径および80cmの高さを有するガラス製の流動床反応器中で実施した。

【0046】得られた顔料の色度を評価するために、顔料試料それぞれ0.4gを、21重量%の固体顔料を有する混合されたポリエステル塗料3.6g中に懸濁させ、2分間、レッドデビル（Red Devil）中で分散させた。次に、引張り棒（膨潤フィルム厚160μm）を、黒白厚紙の小片上に塗布を得るために使用した。フィルムが乾燥した後に、CIELAB値を、金属性の測定ヘッドGK111を有するDATACOLOR分光光度計MCS111を用いて、光沢角度に対して20°〜70°の角度差で測定した。記載された色度座標（L、a★、b★）は、標準光源D65および25°の観察角度に関連する。Lは、明るさ、a★は、赤／緑割合およびb★は、青／黄割合である。Hは、色相角度であり、Cは、彩度である。測定を、白黒背景に対して1回の塗布の際に実施した。

【0047】A）2回被覆された光沢顔料の製造

例 1

a) 20μmの平均粒径および4.5m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有するアルミニウム粉末100gと、粗大なアルミニウム粉末（平均粒径60μm、BET表面積1.5m<sup>2</sup>/g）100gとからなる混合物を、流動床反応器中で、窒素で流動化しながら、800l/hの全体のガス速度で、190℃に加熱し、この場合、窒素の半分は、40℃で温度調節された四塩化チタン貯蔵器を通過する。付加的に、50℃で温度調節された水貯蔵器を通過した空気を、200l/hで吹き込んだ。こうして、四塩化チタン140gを、12時間で導入した。

【0048】得られた帯青色の微光を放ち二酸化チタンを用いて被覆された顔料の塗布物は、次のCIELAB値を生じた：L=104.1、a★=0.5、b★=-5.9、C=5.9、H=274.9。

【0049】b) 得られた顔料を金属性鉄を用いて更に被覆するために使用した流動化窒素の全体の速度は、800l/hであり、この場合、半分は、鉄ペンタカルボニルの室温の貯蔵器を通過した。こうして、Fe(CO)<sub>5</sub>の400gを、180〜220℃の反応器中に、20時間で搬送した。

【0050】反応器の引続く冷却の間に、流動化ガスに、沈殿した鉄層の自然発火量を不動態化するために任意の空気と混合した。

【0051】得られた深青色顔料は、19.7重量%の鉄含量および12.7重量%のチタン含量を有していた。

【0052】1つの塗布物は、次のCIE LAB値を生じた：L=72.4、a★=-3.2、b★=-14.0、C=14.4、H=257.0。

【0053】B) 3回被覆された光沢顔料の製造  
例 2

a) アルミニウム混合物200gを四塩化チタン381gの添加によって被覆するために、例1の方法を使用した。

【0054】b) 帯緑色の黄色の微光を放つ顔料を更に金属性クロムを用いて被覆するために、流動化窒素を、8001/hの全体で速度で使用し、この場合、半分は、クロムヘキサカルボニルの80℃の貯蔵器を通過した。こうして、Cr(CO)<sub>6</sub>24gを、190℃の反

応器中に搬送した。

【0055】c) 得られた顔料に酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いて付加的な被覆を行うために、工程b)と同じ条件を選択した。付加的に、35℃に温度調節された水貯蔵器を通過した空気を、2001/hで吹き込んだ。こうしてCr(CO)<sub>6</sub>48gを、熱分解した。

【0056】得られた帯緑色の黄色の顔料は、2.7重量%のクロム含量および22.7重量%のチタン含量を有していた。

10 【0057】1つの塗布物は、次のCIE LAB値を生じた：L=95.8、a★=-3.0、b★=-7.8、C=8.3、H=111.0。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**